第51卷 第12期 2015年12月 第1531-1537页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.12 Dec. 2015 pp.1531-1537

磁控溅射沉积Ti/TiN多层膜的组织特征及耐磨损性能*

崔文芳 曹栋 秦高梧

(东北大学材料各向异性与织构(教育部)重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要 采用固定Ti间隔层厚度, 改变TiN层厚度的方法在Ti6Al4V合金表面制备Ti/TiN多层膜, 研究循环周期对Ti/TiN多层膜的相结构、形貌特征、结合力、硬度和在模拟人体液中摩擦磨损行为的影响. 结果表明, 与TiN单层膜相比, Ti/TiN多层膜中TiN由(111)择优取向转变为(200)择优取向, 多层膜表面粗糙度、硬度和结合力得到显著改善. 增加循环周期降低Ti/TiN多层膜表面硬度, 但有利于提高结合强度. 多层Ti/TiN膜的强韧化主要来自于TiN层的细晶强化和界面共格强化效应. 当TiN与Ti层厚度比为30, 循环周期为3时, Ti/TiN多层膜具有良好的综合性能, 硬度为15.8 GPa, 结合强度为50 N, 摩擦系数为0.35, 体积磨损率低于4.0×10^{-6} mm^3/ (N•m).

关键词 Ti/TiN多层膜, 磁控溅射, 循环周期, 组织结构, 磨损性能

中图法分类号 TG178 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)12-1531-07

MICROSTRUCTURE AND WEAR RESISTANCE OF Ti/TiN MULTILAYER FILMS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

CUI Wenfang, CAO Dong, QIN Gaowu

Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819

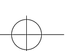
Correspondent: CUI Wenfang, professor, Tel: (024)83691581, E-mail: cuiwf@atm.neu.edu.cn

Supported by Key Project of Scientific and Technological Research of Chinese Ministry of Education (No.313014)

Manuscript received 2015-03-02, in revised form 2015-06-10

ABSTRACT Ti and Ti alloys with low elastic modulus, good mechanical properties and biocompatibility have been widely used for dental implant, arthroplasty and internal fixation material in spinal fusion. But the poor wear resistance of Ti and Ti alloys generally results in the aseptic loosening of the implants. TiN coating has good chemical stability and biocompatibility in physiological environment and plays an important role in improving the corrosion wear performance of Ti and Ti alloys. However, the adhesion strength of TiN film prepared by traditional technologies does not meet the requirement of long service life of the implants. In this work, the alternating Ti/TiN multilayer films were prepared by magnetron sputtering technology with constant Ti layer thickness and varying TiN layer thickness. The cycling periods were designed to be 1, 3, 6, 9, and 12. The total depositing time was 185 min. The main aims of this investigation were to clarify the effects of the cycling periods on the surface morphologies, hardness, bonding strength, friction and abrasion behavior in simulated body fluid of Ti/TiN multilayer films. The results show that the total thickness of Ti/TiN multilayer film is in the range of 5.5~6.0 μm. $(111)_{TiN}$ preferred orientation is found in TiN monolayer film, and $(002)_{TiN}$ preferred orientation is found in Ti/TiN multilayer films. In comparison with TiN monolayer film, Ti/TiN multilayer films exhibit lower surface roughness, higher hardness, bonding strength and wear resistance. The strengthening and toughening of Ti/TiN multilayer films result from the re-

* 教育部科学技术研究重大资助项目313014
收到初稿日期: 2015-03-02, 收到修改稿日期: 2015-06-10
作者简介: 崔文芳, 女, 1963年生, 教授
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00115



finement of columnar crystals and interface coherent effect between Ti and TiN layer. The increase of cycling period decreases the hardness of Ti/TiN multilayer film, but is beneficial to enhancing the bonding strength to the substrate. The rupture and exfoliation of thin TiN layer at outer surface promote the abrasive wear and oxidation wear. At the condition of layer thickness ratio 30 for TiN and Ti and 3 cyc, the Ti/TiN multilayer film has good combined mechanical properties. Hardness is 15.8 GPa, adhesion strength is 50 N, coefficient of friction is 0.35, and volume wear rate in Hank's solution is less than 4.0×10^{-6} mm^3/ (N•m).

KEY WORDS Ti/TiN multilayer film, magnetron sputtering, cycling period, microstructure, wear resistance

钛合金以其低弹性模量、良好的生物相容性和适用的力学性能而在人体脊柱矫形固定器、人工关节等承重部位有着广泛的应用. 然而, 钛合金的低耐磨性使植入体在长期使用过程中易于遭受磨损, 产生的磨屑粒子会引起植入体无菌性松动, 严重影响其使用长效性. TiN具有优异的化学稳定性、耐磨性和良好的生物相容性, 已被指定为心脏、口腔和矫形植入体表面涂层材料[1]. 采用磁控溅射技术在钛合金表面沉积的TiN涂层具有表面光滑, 膜层致密和硬度高等特点, 是改善钛合金耐磨性的有效方法[2,3].

然而, 作为人体植入器械不能像普通工程部件那样做到随时更换, 必须对TiN薄膜质量提出更高的要求. 膜基结合力和表面摩擦系数是对TiN薄膜持久耐磨性能的重要考量. 采用磁控溅射技术所涂镀的单层TiN膜与基体之间存在很大的内应力, 结合性差, 不能适应医用钛合金表面抗磨性要求. 目前采用的改进方法大多在沉积TiN膜之前先沉积Ti过渡层, 以减小残余应力, 提高膜层的结合强度. 但即使这样, 也会由于载荷直接传递至低硬度的Ti过渡层而发生TiN的剥离和分层[4]. 研究[5~7]表明, 利用物理气相沉积技术在钛合金、Ni-Ti合金和不锈钢等医用金属材料表面沉积(Ti/TiN)多层软硬纳米复合层能够在保证膜层硬度的同时改善膜层韧性和与基体的结合强度, 从而提高膜层的摩擦性能和微动疲劳性能.

对于Ti/TiN多层膜, 循环周期、各周期内Ti和TiN层厚度以及Ti与TiN厚度比对膜层表面粗糙度、微观组织结构、硬度和结合力等产生很大影响, 而这些因素又直接影响着膜层的摩擦磨损性能. 目前的文献报导大都限于采用单一工艺制备Ti/TiN多层膜, 而对于多层膜的组织结构特征与力学行为之间的关联性缺乏深入细致的研究[8~10], 同时对于Ti/TiN多层膜在生理环境下的摩擦磨损行为也鲜有报道[11~16].

本工作选用Ti6Al4V合金做为基底材料, 利用磁控溅射技术在其表面沉积Ti/TiN多层膜, 通过固定Ti层沉积时间, 改变TiN层沉积时间, 研究循环周期对Ti/TiN多层膜相结构、形貌、硬度、结合力以及腐蚀磨损性能的影响, 并与TiN单层膜做对比, 分析多层膜的硬化机制和耐磨损机制, 为提高医用钛合金表面Ti/TiN多层膜质量及在生理环境下的抗磨损性能提供实验依据.

1 实验方法

采用CD-800多功能真空镀膜机制备Ti/TiN多层复合膜, 基材为1 mm厚的Ti6Al4V合金板材. 将样品在丙酮和去离子水中超声清洗后置于真空室中, 用纯度为99.9%的Ti靶(质量分数, %)作为射频阴极. 沉积膜层之前首先通入Ar气用Ar^+轰击清洗试样表面约10 min, 然后沉积10 min Ti过渡层, 随后通入N_2气沉积TiN. Ar气和N_2气的体积流量分别为30和8 mL/min, 通过开启和关闭N_2气的供应交替沉积Ti/TiN多层膜. 循环周期分别为1, 3, 6, 9和12 cyc, 每周期内Ti沉积时间固定为5 min, TiN沉积时间对应各循环周期分别为175, 55, 25, 15, 10 min, 总沉积时间为185 min, 工作压强0.38 Pa, 电流1.5 A, 电压350 V, 基板温度300 ℃.

采用SSX-550型扫描电镜(SEM)观察多层膜截面形貌, 用SmartLab型X射线衍射仪(XRD)分析Ti/TiN膜的相组成, 采用CoK_α靶辐射, 扫描速率3°/min. 用401MVD数显显微Vickers硬度计测量多层膜的显微硬度, 载荷25 g, 保压时间30 s. 用WS-2005型涂层附着力自动划痕仪测定Ti/TiN膜结合力, 该实验是将特定形状的金刚石压头在薄膜表面连续增加载荷, 当载荷达到一定数值时, 膜层破裂或与基体分离所产生的声信号起点所对应的临界载荷记为L_c, 同时配合划痕形貌观察确定膜层结合力. 每个样品测试3次, 最终膜层结合力取3次测试结果的平均值.

采用CSM-Tribomter型精密摩擦磨损试验机进行球-盘式腐蚀磨损实验, 介质为Hank's溶液, 配比是: 8 g/L NaCl, 0.4 g/L KCl, 0.1 g/L $MgSO_4\cdot7H_2O$, 0.1 g/L $MgCl\cdot6H_2O$, 0.14 g/L $CaCl_2$, 0.154 g/L $NaHPO_4$,

0.06 g/L KH_2PO_4, 1000 mL 去离子水. 对磨材料采用直径 6 mm 的 Si_3N_4 球, 载荷 10 N, 频率 1 Hz, 行程 20 mm, 磨损时间 2 h. 在 JSM-7001F 型场发射 SEM (FE-SEM)下观察 Ti/TiN 膜原始表面形貌, 在 SSX-550 型 SEM 下观察 Ti/TiN 膜磨损后的磨痕形貌, 并用附带的能谱(EDS)分析进行微区成分分析, 利用 OLS 3100 型激光共聚焦显微镜测量磨痕深度.

2 实验结果

2.1 多层膜相结构及形貌

图 1 为 TiN 单层膜和 Ti/TiN 多层膜的 XRD 谱. 可以看出, 单层膜和多层膜主要由 TiN 和少量的 Ti 组成. 其中单层膜的 TiN 呈现较强的(111)择优取向, 而多层膜的 TiN 呈现很强的(200)择优取向, 同时 Ti 衍射峰强度随循环周期的增加而逐渐增强, 这反映出 Ti 层体积分数在逐渐增大. $(002)_{Ti}$ 衍射峰略偏离标准衍射角, 这可能是 TiN 层的生长应力使极薄的 Ti 间隔层存在一定的晶格畸变.

图 2 是 TiN 单层膜和循环周期为 3 cyc 的 Ti/TiN 多层膜的截面形貌. 单层膜的 TiN 呈柱状晶生长形态, 膜厚约 5.6 μm, 柱晶之间紧密结合, 没有发现 Jeong 等[3]所制备的膜层中出现的孔隙或微裂纹等缺陷. 而多层膜由于 Ti 间隔层的作用, TiN 柱晶长度和宽度比单层膜明显细化. 单层膜各柱晶生长速率的差异使膜层外表面看起来不够平整, 而多层膜柱晶是在 Ti 间隔层上重新形核长大的, 具有均匀的生长速率, 膜层表面非常平滑. 图 3a 和 b 分别是 TiN 单层膜和循环周期为 3 cyc 的多层膜表面的 FE-SEM 像. 单层膜表面呈现“鱼鳞状”形貌, 由大量粗大柱晶在表面露头所形成. 由于“鳞片”厚度在 30~50 nm 之间, 且存在 90°尖角, 这使单层膜表面极为粗糙. 而多层膜 “鳞片”尺度明显减小, 厚度在 20 nm 以下, 很多“鳞片”的尖角消失, 变成圆弧形, 表面粗糙度得到显著改善. 图 3c 和 d 分别为 3 和 9 cyc 多层膜的截面形貌. 可以看出, Ti 与 TiN 层界面之间以及 Ti 过渡层与基体间结合良好, 各层厚度均匀. 所测得的各循环周期下 Ti 和 TiN 层厚度见表 1. Ti 间隔层平均厚度为 60 nm, 随着循环周期的增大, TiN 与 Ti 层厚比减小, 但减小的速率逐渐减慢, 这种变化对膜层的力学行为产生很大影响.

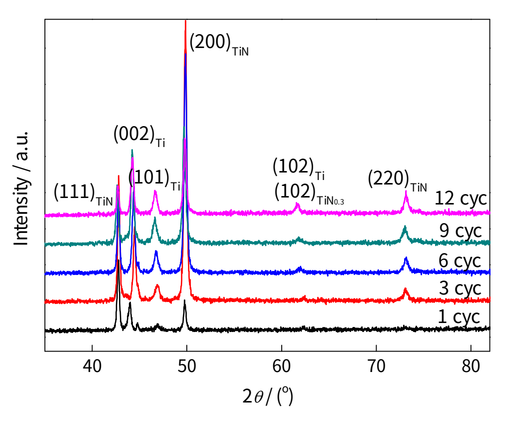


图 1 TiN 单层膜和不同循环周期下 Ti/TiN 多层膜的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra of TiN monolayer film and Ti/TiN multilayer films at various cycles

2.2 循环周期对多层膜硬度和结合力的影响

表 2 列出了 TiN 单层膜和 Ti/TiN 多层膜的表面显微硬度. 在不同周期下多层膜的显微硬度均在 11.0 GPa 以上, 高于单层膜的硬度 10.8 GPa. 其中, 3 cyc 多层膜硬度最高, 达到 15.8 GPa. 随着周次的增加, 多层膜表面硬度逐渐降低. 单层膜和多层膜硬度变化规律与各周期内 Ti 和 TiN 层厚度有密切关系. 在单层膜中, TiN 层厚度远大于 Ti 附着层, 因此 TiN 层的硬度决定了单层膜的硬度. 此时 TiN 柱晶组织粗大, 位错运动阻力小, 硬度不高. 而多层膜的柱晶组织得到细化, 同时增加了 Ti 与 TiN 相界面的作用, 导致塑性变形阻力增大, 加工硬化效应显著, 故硬度高于单层膜. 随着周期的增加, 硬质 TiN 的累

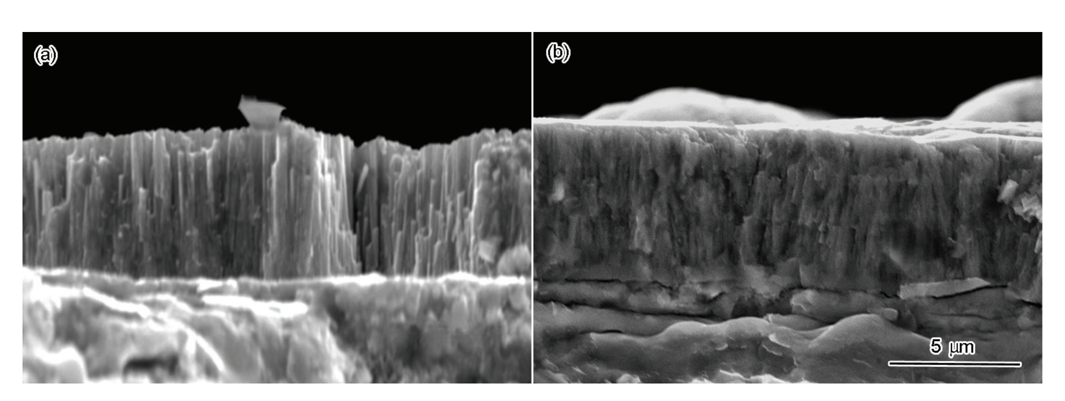


图 2 TiN 单层膜和循环周期为 3 cyc 的 Ti/TiN 多层膜中 TiN 柱状晶 SEM 像

Fig.2 SEM images of TiN columnar crystals in TiN monolayer film (a) and Ti/TiN multilayer film at 3 cyc (b)

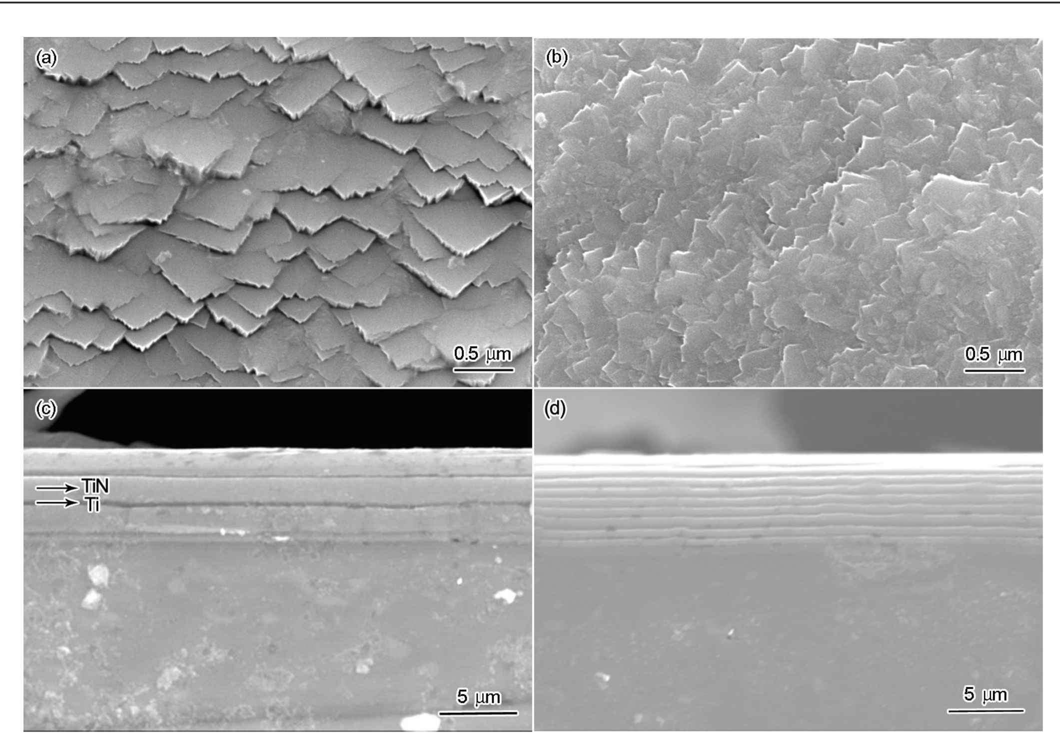


图3 TiN单层膜和Ti/TiN多层膜表面及截面的FE-SEM像

Fig.3 FE-SEM images of surfaces of TiN monolayer film (a) and Ti/TiN multilayer film at 3 cyc (b), cross-section of Ti/TiN multilayer films at 3 cyc (c) and 9 cyc (d)

表1 TiN单层膜和不同周期下Ti/TiN多层膜的Ti和TiN层的沉积时间和厚度

Table 1 Deposition times and thicknesses of Ti and TiN layers in TiN monolayer film and Ti/TiN multilayer film at various cycles

Cycle / cyc	t_{Ti} / min	t_{TiN} / min	d_{Ti} / nm	d_{TiN} / nm	d_{TiN}/d_{Ti}
1	10	175	150	5632	47
3	5	55	60	1770	30
6	5	25	60	805	13
9	5	15	60	483	8
12	5	10	60	322	5

Note: t_{Ti}—deposition time of Ti layer, t_{TiN}—deposition time of TiN layer, d_{Ti}—thickness of Ti layer, d_{TiN}—thickness of TiN layer

表2 不同周期下Ti/TiN多层膜的显微硬度和结合力

Table 2 Hardness and bonding force of Ti/TiN multilayer films at different cycles

Cycle / cyc	$H_{0.025}$ / GPa	F_c / N
1	10.8	47
3	15.8	50
6	14.3	87
9	11.2	70
12	13.3	78

Note: $H_{0.025}$—Vickers hardness, F_c—bonding force

积厚度减小, 软质Ti的累积厚度增加. 在施加外加载荷时, TiN所承受的应力可传递给Ti层, 内应力在Ti层中得到释放, 导致多层膜的硬度逐渐降低. 但在12 cyc时, TiN与Ti层的厚度比仅为5, 单层TiN厚度减小至322 nm, 此时TiN微纳米尺度效应使位错增殖和运动阻力增大, 这种障碍作用超过了TiN累积厚度减小对硬度的影响, 因而12 cyc多层膜的硬度略大于9 cyc多层膜的硬度.

表2还给出了采用划痕法测定的TiN单层膜和Ti/TiN多层膜的结合力. 单层膜的结合力为47 N, 多层膜结合力均高于单层膜, 并且随着周期的增加而

增大. 最高结合力出现在 6 cyc, 这与不同周期下硬度的变化趋势相反, 说明 Ti 间隔层能更好地起到应力缓冲作用, 抑制裂纹扩展, 提高膜层的断裂韧性.

2.3 循环周期对多层膜磨损性能影响

图 4 显示在 10 N 载荷力作用下 TiN 单层膜和 Ti/TiN 多层膜摩擦系数在 Hank's 溶液中随时间的变化. 由于膜层最外表面存在未完全电离的 Ti 液滴颗粒, 在初始磨损时, 摩擦系数表现为先增大后下降规律. 在稳态阶段, 3 cyc 多层膜摩擦系数最低, 为 0.35, 也最平稳. 单层膜和 9 cyc 多层膜的摩擦系数最高, 为 0.50 和 0.52, 6 和 12 cyc 多层膜摩擦系数处于中间, 但很不稳定, 呈现先降低后增大趋势.

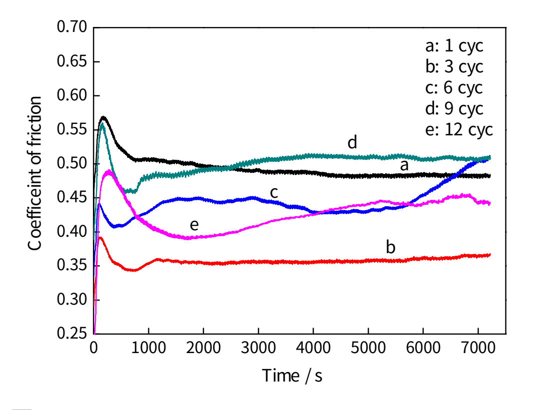


图 4 TiN 单层膜和 Ti/TiN 多层膜在 Hank's 溶液中的摩擦系数随时间的变化

Fig.4 Coefficient of friction *vs* time plots of TiN monolayer and Ti/TiN multilayer films in Hank's solution

图 5 是在不同周期下 TiN 单层膜和 Ti/TiN 多层膜的磨痕形貌. 单层膜的磨痕宽度达到 460 μm, 多层膜的磨痕宽度在 380~410 μm 之间, 其中 3 cyc 多层膜磨痕宽度最小. 磨痕内部存在一些黑色的区域, 经 EDS 分析 O 含量很高, 是表层 TiN 被磨掉后, 内部 Ti 层暴露在模拟人体液中被腐蚀氧化的结果. 磨痕中的灰色区域仍然是原始 TiN 层. Ti/TiN 多层膜磨损面的破坏程度和形式随循环周期的变化各不相同. 3 cyc 多层膜层表面只在磨痕中部显现出被对磨球挤压和划擦的痕迹, 破损面很少, 在未受损的区域有轻微的犁沟. 6 cyc 多层膜的磨痕出现大面积破损, 约占磨痕面积的 1/4. 9 cyc 多层膜磨痕的破损面积达 80% 以上, 局部区域出现 TiN 层剥落, 如图 5d 箭头所示. 12 cyc 多层膜磨痕破损面积比例下降到 1/2 左右. 单层膜和多层膜摩擦系数和磨痕特征与硬度和表面粗糙度的变化规律相一致. 单层膜表面粗糙度大, 硬度低, 直接导致摩擦系数大, 抗磨损性能差. 而 3 cyc 多层膜表面粗糙度小, 同时硬度最高, 因而摩擦系数最小, 耐磨性也最好. 在 6~12 cyc 多层膜中, TiN 层厚度减小不仅使复合膜硬度下降, 还容易造成表层 TiN 层脱落, 增大摩擦系数和表面磨损程度.

根据球-盘式磨损时的体积磨损率计算公式可

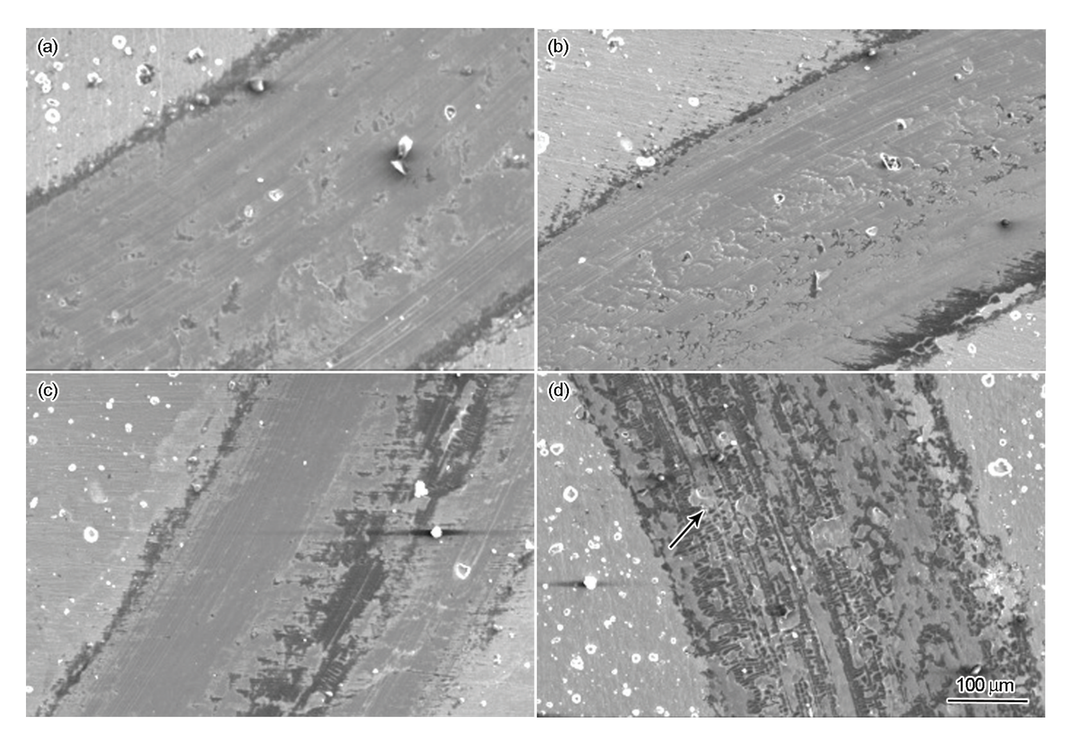


图 5 TiN 单层膜和 Ti/TiN 多层膜在 Hank's 溶液中磨损后的磨痕形貌

Fig.5 Morphologies of worn trails of TiN monolayer and Ti/TiN multilayer films in Hank's solution at 1 cyc (a), 3 cyc (b), 6 cyc (c), 9 cyc (d) (Arrow in Fig.5d indicates exfoliation of TiN layer at outer surface)

估算单层膜和多层膜的体积磨损率:

$$K = \Delta V/(PS) \quad (1)$$

$$\Delta V = \frac{2\pi hr}{6w}(3h^2 + 4w^2) \quad (2)$$

式中, K为体积磨损率, $mm^3/(N\cdot m)$; ΔV为磨损体积, mm^3; P为载荷, N; S为滑移距离, m; h为磨痕深度, mm; w为磨痕宽度, mm; r为磨痕轨道半径, mm. 利用激光共聚焦显微镜测量的磨损程度最大的单层膜磨痕深度约为1 μm, 计算其体积磨损率为4.0×10^{-6} $mm^3/(N\cdot m)$. 而多层膜的磨痕深度非常小, 已经超出了仪器的测量精度范围. 由此推测, Ti/TiN多层膜在生理环境下的体积磨损率小于4.0×10^{-6} $mm^3/(N\cdot m)$, 属于完全耐磨材料.

3 分析与讨论

3.1 Ti/TiN多层膜的硬化机制

自上个世纪七十年代以来, 过渡金属氮化物异质多层膜结构的力学增强作用受到国际学术界的广泛重视[17~20], 这种硬化效应对膜层的耐磨损性能产生很大影响. 目前, 研究人员[21~23]提出的多层膜硬化机制主要有Hall-Petch效应、协调应变效应和复合强化理论等, 对于某种多层膜结构可能是多种硬化机制综合作用的结果. 本研究结果表明, 采用磁控溅射技术在Ti6Al4V合金表面沉积TiN单层膜和Ti/TiN多层膜在柱晶取向、生长形态、膜层表面粗糙度和硬度方面均存在很大区别, 这导致Ti/TiN多层膜在Hank's溶液中的摩擦磨损性能优于TiN单层膜. 多层膜的硬化机制来源于以下几方面. 首先, 单层膜TiN柱晶表现为(111)择优取向, 而多层膜TiN柱晶呈现(200)择优取向. 当加载方向垂直于膜层表面时, 多层膜TiN等效滑移系数量和最大Schmid因子均大于单层膜, 因此, 多层膜$(200)_{TiN}$择优取向有利于多系滑移, 促进加工硬化. 其次, 多层膜交替出现的Ti间隔层使TiN柱晶长度减小到单层膜柱晶长度的1/3~1/12, 细晶强化效应显著. 再次, hcp结构的α-Ti与fcc结构的TiN晶格常数错配度小于5%, $(0001)_{Ti}$与$(111)_{TiN}$可实现完全共格匹配, 在相界面处存在共格应力场, 对位错运动起到强烈阻碍作用. 加工硬化、细晶强化和共格强化3种因素综合作用的结果使多层膜的硬度有了显著提高. 但值得注意的是, 随着循环周期的增加, 具有良好塑性变形能力的Ti层累积厚度逐渐增大, 在一定程度上抵消了TiN层的硬化作用, 但却改善了膜层的韧性和结合力, 多层膜要获得硬度和结合强度的最佳匹配需要综合考虑上述2方面因素.

3.2 Ti/TiN多层膜的腐蚀磨损机制

根据金属材料的腐蚀磨损理论, 在腐蚀溶液中材料的腐蚀磨损量(T)可由3部分组成: 纯机械磨损量(W)、纯化学或电化学腐蚀量(C)、腐蚀对磨损的作用(W_c)和磨损对腐蚀的作用(C_w)之合成作用量(S_{yn}), 即:

$$T = W + C + S_{yn} \quad (3)$$

TiN的硬度远高于Ti6Al4V基体合金, 在模拟人体液中具有优异的耐蚀性[24], 因此, 式(3)中W与C 2项对T值的贡献不大. 文献[25]表明, Ti/TiN膜在模拟人体液中S_{yn}/T比值接近0.77, 说明Ti/TiN膜在生理环境下腐蚀与磨损的合成作用是造成其失效的主要原因.

与单层膜相比, 多层膜TiN的柱晶尺寸从300~600 nm减小到100~200 nm左右, 晶粒细化不仅有助于提高硬度, 同时纳米晶具有的高表面能可促进膜层在腐蚀环境中快速钝化, 降低腐蚀速率, 有效抑制电化学腐蚀与机械磨损之间的相互促进作用[26].

在多层膜中, TiN层厚度对磨损行为有很大影响. 从表1看出, TiN与Ti层厚比(d_{TiN}/d_{Ti})随循环周期增加而显著降低. 在周期较小时, TiN层厚度适中, 膜层硬度高, 当对磨球接触到膜层表面的微凸体时, 膜面在一定的法向载荷作用下仅发生微小塑性变形, 因而只出现轻微的犁沟. 当周期增大时, TiN层过薄, 膜层硬度降低, 膜层在与对磨球相对滑动过程中, 表面塑性变形严重, 作用在TiN与Ti界面处的剪切力很容易使最外层TiN起层、剥落. 而内层的Ti暴露在腐蚀溶液中很快被氧化成TiO_2. 由于TiO_2层更薄, 在对磨球的垂直力和摩擦力反复作用下被压碎, 脱落. 如此循环产生三体磨粒磨损和黏着磨损, 这不仅增大摩擦系数, 而且进一步加剧膜层表面的磨损程度. 该磨损机制解释了3 cyc多层膜具有最佳的抗磨损性, 而9 cyc多层膜表现出最高的摩擦系数和最严重的磨损表面的原因. 由此可见, 优化多层膜的循环周期, 控制Ti与TiN厚度比是改善多层Ti/TiN膜结合性和腐蚀磨损性能的关键.

4 结论

(1) 利用磁控溅射技术在Ti6Al4V合金表面沉积Ti/TiN软硬交替多层薄膜,与TiN单层膜相比, Ti/TiN多层膜柱状晶从(111)择优取向转变为(200)择优取向, 柱晶尺寸得到显著细化, 表面粗糙度降

低, 硬度升高, 与基体结合强度增加.

(2) 随着周期的增加, 多层膜中 TiN 层厚度减小导致膜层硬度逐渐降低, 但与基体结合强度逐渐增大.

(3) 在 Hank's 溶液中, 多层膜的耐磨损性能优于单层膜. 但 6~12 cyc Ti/TiN 多层膜由于 TiN 层厚度减小造成表面 TiN 层在摩擦磨损过程中易于破损脱落, 产生氧化磨损和黏着磨损, 摩擦系数随时间延长逐渐增大,而 3 cyc Ti/TiN 多层膜 TiN 与 Ti 层厚度比适中, 硬度高, 仅产生轻微磨粒磨损, 摩擦系数和体积磨损率显著低于 TiN 单层膜和其它周期 Ti/TiN 多层膜, 具有最佳的抗腐蚀磨损性能.

参考文献

[1] Huang H H, Hsua C H, Pana S J, Heb J L, Chen C C, Lee T L. *Appl Surf Sci*, 2005; 244: 252

[2] Cheng Y, Zheng Y F. *Surf Coat Technol*, 2007; 201: 6869

[3] Jeong Y H, Lee C H, Chung C H, Son M K, Choe H C. *Surf Coat Technol*, 2014; 243: 71

[4] Zalnezhad E, Sarhan A A D, Hamdi M. *Mater Sci Eng*, 2013; A559: 436

[5] Zhang X H, Liu D X. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2009; 19: 557

[6] Yu X, Wang C B, Liu Y, Yu D Y. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 662
(于 翔, 王成彪, 刘 阳, 于德洋. 金属学报, 2006; 42: 662)

[7] Liu C L, Lin G Q, Yang D Z, Qi M. *Surf Coat Technol*, 2006; 200: 4011

[8] Cheng Y, Zheng Y F. *Mater Lett*, 2006; 60: 2243

[9] Shao A L, Cheng Y, Zhou Y, Li M, Xi T F, Zheng Y F, Wei S C, Zhang D Y. *Surf Coat Technol*, 2013; 228: S257

[10] Liu T W, Dong C, Wu S, Tang K, Wang J Y, Jia J P. *Surf Coat Technol*, 2007; 201: 6737

[11] Shao H H, Peng Y T, Jiang X Y, Liu X L, Chen C, Zhu Z H. *Funct Mater*, 2014; 45: 14145
(邵红红, 彭玉婷, 姜秀英, 刘雪丽, 陈 成, 朱姿虹. 功能材料, 2014; 45: 14145)

[12] Gong H F, Shao T M, Zhang C H, Xu J. *J Inorg Mater*, 2008; 23: 758
(龚海飞, 邵天敏, 张晨辉, 徐 军. 无机材料学报, 2008; 23: 758)

[13] Serro A P, Completo C, Colaço R, Santos F D, Lobato da Silva C, Cabral J M S, Araújo H, Pires E, Saramago B. *Surf Coat Technol*, 2009; 203: 3701

[14] Lin N M, Huang X B, Zhang X Y, Fan A L, Qin L, Tang B. *Appl Surf Sci*, 2012; 258: 7047

[15] Liu C L, Chu P K, Lin G Q, Yang D Z. *Corros Sci*, 2007; 49: 3783

[16] Wang L, Su J F, Nie X. *Surf Coat Technol*, 2010; 205: 1599

[17] Zhang S, Sun D, Fu, Y, Du H. *Surf Coat Technol*, 2003; 167: 113

[18] Zhang G J, Wang T, Chen H L. *Surf Coat Technol*, 2015; 261: 156

[19] Zhang S, Fu Y, Du H, Zeng X T, Liu Y C. *Surf Coat Technol*, 2002; 162: 42

[20] Rebholz C, Monclus M A, Baker M A, Mayrhofer P H, Gibson P N, Leyland A, Matthews A. *Surf Coat Technol*, 2007; 201: 6078

[21] Xu X M, Wang J, Zhao Y, Zhang Q Y. *Acta Phys Sin*, 2006; 55: 5380
(徐晓明, 王 娟, 赵 阳, 张庆瑜. 物理学报, 2006; 55: 5380)

[22] Zheng J Y, Hao J Y, Liu X Q, Gong Q Y, Liu W M. *Surf Coat Technol*, 2012; 209: 110

[23] Yip S. *Nature*, 1998; 391: 532

[24] Zhou D P, Peng H, Zhu L, Guo H B, Gong S K. *Surf Coat Technol*, 2014; 258: 102

[25] Naghibi S A, Raeissi K, Fathi M H. *Mater Chem Phys*, 2014; 148: 614

[26] Park J J, Choe H C, Ko Y M. *Mater Sci Forum*, 2007; 539-543: 1270

(责任编辑:罗艳芬)

